

PCT

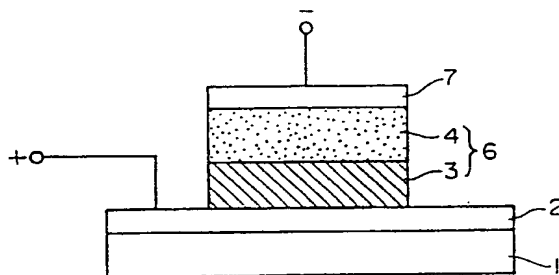
世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01L 33/00, H05B 33/14	A1	(11) 国際公開番号 WO 90/05998  (43) 国際公開日 1990年5月31日(31.05.90)
(21) 国際出願番号 PCT/JP89/01181 (22) 国際出願日 1989年11月21日(21. 11. 89)  (30) 優先権データ 特願昭 63/292467 1988年11月21日(21. 11. 88) JP 特願平 1/13983 1989年1月25日(25. 01. 89) JP 特願平 1/26578 1989年2月7日(07. 02. 89) JP  (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 大橋 豊 (OHASHI, Yutaka) (JP/JP) 〒251 神奈川県藤沢市本鶴沼3-8-3 Kanagawa, (JP) 新田收彦 (NITTA, Atsuhiko) (JP/JP) 〒233 神奈川県横浜市長南区日野9-8-23 Kanagawa, (JP) 堀田信弘 (FUKUDA, Nobuhiro) (JP/JP) 〒244 神奈川県横浜市長区飯島町2882 Kanagawa, (JP) 脇 浩 (WAKI, Hiroshi) (JP/JP) 〒181 東京都三鷹市下連雀3丁目32番15号 Tokyo, (JP)	(74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), KR, NL(欧州特許), US.  添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称 発光素子



(57) Abstract

An injection-type thin film light-emitting element of high brightness and high stability characterized by the provision of two electrode layers at least either one of which being transparent or translucent, and a light-emitting function developing layer which consists of a laminate of a p-type or n-type inorganic semiconductor thin film and an organic compound thin film sandwiched between the two electrode layers.

(57) 要約

本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である 2 つの電極層を備え、これら 2 つの電極層間に、p 型または n 型の無機半導体薄膜層と、有機化合物薄膜層との積層から成る発光機能発現層を有することによって特徴づけられる高輝度かつ高安定性の注入型薄膜発光素子に関するものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	MG	マダガスカル
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	ML	マリ
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NL	オランダ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	JP	日本	SD	スーダン
CA	カナダ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク				

## 明 細 書

## 発光素子

## 〔技術分野〕

本発明は、電界発光を行う電界発光素子(エレクトロルミネッセンス(EL)素子)に関する。

## 〔背景技術〕

EL素子は、一般に真性型EL素子と注入型EL素子に分類される。このなかで注入型EL素子の動作機構は、ダイオードなどのp-n接合に順方向バイアスを印加して、両側の電極からそれぞれ電子と正孔を注入し、その再結合により光を発生するものである。一般にこのEL素子は、上記の光発光機能を発現する層を、2つの電極間に配置した構造を有し、これら電極間に電圧を印加することにより、電気エネルギーを直接光に変換する発光素子である。この素子の特徴として、直流から交流までの広い駆動周波数範囲で動作し、しかも低電圧駆動が可能であり、また電気から光への変換効率がよいなどの可能性や、従来の発光素子、例えば白熱電球や、蛍光灯などとは異なり、薄膜パネル、ベルト状、円筒状等の種々の形状の例えば、線、図、画像等の表示用部材や、あるいは大面積のパネル等の面状の発光体を実現化できる可能性を有することである。

この注入型EL素子に用いられる材料としては、従来はGaP等のような無機半導体材料が主に使用されてきた。一方、また最近になり正孔伝導性と電子伝導性の有機化合物薄膜を2層重ねた注入型発光ダイオード素子が報告された[C. W. Tang: Appl. Phys. Lett. 51. (12). 193, (1987)]。該有機材料を用い

た発光素子は、種々の薄膜形成方法が選択でき、また精度よく大面積で薄膜の形成が可能である等の特徴を有するため注目されている。

しかしながら、現在知られているEL用の有機材料のみで素子を形成した時、発光の強度がある程度限られることや、また発光強度が不安定である等の問題があり実用化されるに到っていない現状にあり、  
5 大面積かつ均一な薄膜の製造が可能で、しかも量産性に富み、コスト的にも有利なEL素子が強く求められている。

本発明者らは、鋭意検討の結果、上記の問題点を解決し、しかも大面積かつ均一な薄膜の製造が可能で、しかも量産性に富み、コスト的にも有利なEL素子を創出した。  
10

すなわち本発明者らは、キャリアの注入量は、キャリアの移動度に関連しており、有機物よりも、無機物の方が高いこと、また、半導体系の無機材料はその組成を変調することにより、価電子帯ならびに伝導帯のエネルギー準位を変更制御できる等の便利さを有することに着目し、特定の無機物質と有機物質とを接合させたデバイス構成をとることにより、上記の問題点が解決されることを見出し、本発明を完成するに到った。かかる、無機物質と有機物質の組合せについては、従来、全く知られていなかった。従来技術においては、有機物質と有機物質、無機物質と無機物質、というなじみの良い組み合わせのみが使用  
15 されていた。この点、本発明は、従来のものと、その技術思想を全く異にするものである。  
20

#### [図面の簡単な説明]

第1図、第2図及び第3図は本発明の発光素子のそれぞれ異なる態様の構成を例示する模式図である。

第4図、第5図及び第6図はそれぞれ本発明の発光素子の電気的特性を例示するグラフである。

図において、

- 1、10及び100は基板を、
  - 5 2、20及び200は第一電極層を、
  - 21、22、210及び220は第一電極層を構成する層を、
  - 3、30及び300は無機半導体薄膜層を、
  - 4、40、400及び500は有機薄膜層を、
  - 6、60及び600は発光機能発現層を、
  - 10 7、70及び700は第2電極層を、
- それぞれ表わす。

#### [発明の開示]

本発明に従えば、少なくとも一方が透明または半透明である二つの電極層及びこれら二つの電極層間に設けられた発光機能発現層からなり、該発光機能発現層が無機半導体薄膜層及び有機半導体薄膜層からなることを特徴とする発光素子、が提供される。

第1図はその一つの基本的な実施の形態を示すものである。この発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である2つの電極層2及び7を備えており、これら2つの電極層間に、無機半導体薄膜層3と有機化合物薄膜層4との積層から成る発光機能発現層6を有している。第1図において、無機半導体薄膜層3に接する電極層2は第一電極層、有機化合物薄膜層4に接する電極層7は第二電極層と称される。また、1は適当な基板である。基板としては、透明なものが好ましく、例えばガラス、石英、アルミナ、サファイア、弗化カルシウムなどの板が

挙げられる。2つの電極層のうち少なくとも第2電極層が透明であるならば、基板としてステンレス鋼板やセラミック板のような不透明なものを使用することもできる。

5 無機半導体薄膜層は、1種類の無機半導体薄膜、または2種類以上の無機半導体薄膜の積層膜よりなる。

無機半導体薄膜としては、非晶質薄膜、微結晶薄膜、多結晶薄膜、単結晶薄膜、または非晶質と微結晶が交じり合った薄膜、またはこれら薄膜の積層物、または人工格子薄膜等が用いられる。無機半導体材料としては、炭素C、ゲルマニウムGe、シリコンSi、錫Snなど  
10 のような一元系の半導体；SiC、SiGeなどのような二元系IV-IV族半導体；AlSb、BN、BP、GaN、GaSb、GaAs、GaP、InSb、InAs、InPなどのようなIII-V族半導体；CdS、CdSe、CdTe、ZnO、ZnSなどのようなII-VI族半導体材料；多元系の化合物半導体材料、などが例示される。特に好ましいのはシリコン系のものであつて、それらの例をあげると、アモルファスSi、水素化アモルファスSi、微結晶Si、多結晶Si、  
15 単結晶Si、アモルファス $Si_{1-x}C_x$ 、水素化アモルファス $Si_{1-x}C_x(a-SiC:H)$ 、微結晶 $Si_{1-x}C_x(\mu c-SiC)$ 、単結晶 $Si_{1-x}C_x$ 、アモルファス $Si_{1-x}N_x$ 、水素化アモルファス $Si_{1-x}N_x$ 、微結晶 $Si_{1-x}N_x$ 、単結晶 $Si_{1-x}N_x$ 、などがある。  
20

上記の無機半導体薄膜層は、p型またはn型の性質を有するものが好ましい。その薄膜自体がp型またはn型の性質を有するものであつてもよいし、または導電性を付与する不純物を添加してドーピングを行い、p型またはn型にして用いてもよい。なお、無機半導体薄膜層

の厚みは特に制限はないが、通常、10～3000 Å程度が好ましく使用される。勿論、これ以外の厚みのものも使用可能である。

上記の無機半導体薄膜の形成法としては、光CVD法、プラズマCVD法、熱CVD法、モレキュラービームエピタキシー(MBE)、有機金属分解法(MOCVD)、蒸着法、スパッタ法、などのような各種の物理的または化学的な薄膜形成法が用いられる。

有機化合物薄膜層は、1種類の有機化合物薄膜、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜よりなる。

かかる有機化合物としては、高い発光量子効率を持ち、外部摂動を受けやすい $\pi$ 電子系を有し、容易に励起されやすい有機化合物などが好適に用いられる。

このような有機化合物としては、例えば縮合多環芳香族炭化水素、ルブレン、p-ターフェニル、2,5-ジフェニルオキサゾール、1,4-bis-(2-メチルスチリル)-ベンゼン、キサラン、クマリン、アクリジン、シアニン色素、ベンゾフェノン、フタロシアニン、および金属と有機物の配位子とから形成される金属錯体化合物、並びに上記以外の複素環式化合物およびその誘導体、芳香族アミン、芳香族ポリアミン、およびキノン構造を有する化合物のなかで励起状態で錯体を形成する化合物、ポリアセチレン、ポリシランなど、またはこれらの化合物の混合されたものを用いる。

より具体的に、金属と有機物の配位子とから形成される金属錯体化合物を例にとつて説明すると、錯体を形成する金属としては、Al、Ga、Ir、Zn、Cd、Mg、Pb、Taなどが好適に用いられ、有機物の配位子としては、ポルフィリン、クロロフィル、8-ヒドロ

キシキノリン(オキシソ(ox)), フタロシアニン、サリチルアルデヒドオキシム、1-ニトロソ-2-ナフトール、クフエロン、ジチゾン、アセチルアセトンなどが用いられる。

さらに具体的には、オキシソ錯体類としては、オキシソ錯体、5, 7-ジブロムオキシソ錯体(以下 diBrOx で示す)、5, 7-ジヨードオキシソ錯体(以下 diIOx で示す)、チオオキシソ錯体(以下 ThioOx で示す)、セレノオキシソ錯体(以下 SeIOx で示す)、メチルオキシソ錯体(以下 MeOx で示す)などが挙げられる。

好ましい金属錯体化合物の具体例は、 $Al(Ox)_3$ 、 $Zn(Ox)_2$ 、 $Zn(diBrOx)_2$ 、 $Zn(diIOx)_2$ 、 $Zn(ThioOx)_2$ 、 $Zn(SeIOx)_2$ 、 $Bi(MeOx)_2$  などである。

有機化合物薄膜としては、非晶質薄膜、微結晶薄膜、微結晶を含む非晶質薄膜、多結晶薄膜、単結晶薄膜が用いられる。有機化合物薄膜の厚みは特に限定するものではないが、通常 10 ~ 5000 Å 程度が採用される。勿論、この外の範囲も使用することは可能である。

上記の有機化合物薄膜の形成法としては、真空蒸着法などのような各種の物理的または化学的な薄膜形成法などが用いられるほか、昇華法や塗布法(例えばディップング、スピンコートなど)なども有効である。

p 型の無機半導体薄膜層を使用する場合の具体的な層構成の一例を第 2 図に示す。

第 2 図の発光素子は、少なくとも一方が透明又は透光性である 2 つの電極層 20 及び 70 を備えており、これらの 2 つの電極層の間に、p 型の無機半導体薄膜層 30 と有機化合物薄膜層 40 との積層から成



る発光機能発現層 60 を設けたことによつて特徴づけられる薄膜型発  
光素子すなわち薄膜型 EL 素子である。第 2 図において、無機半導体  
薄膜層 30 に接する電極層 20 は第一電極層、有機化合物薄膜層 40  
に接する電極層 70 は第二電極層と称される。また、10 は第 1 図に  
5 おける 1 と同様の適当な基板である。

第一電極層 20 及び第二電極層 70 としては、金属、合金、金属酸  
化物、金属シリサイドなどの薄膜、またはそれらの 1 種類または 2 種  
類以上の積層薄膜が用いられる。より好ましくは、当該電極層に接触  
する薄膜への電子または正孔の注入効率のよい材料を用いるとよい。

10 以下、透明または半透明の基板 10 の上に、透明または半透明であ  
る第一電極層 20、p 型の無機半導体薄膜層として p 型 a-SiC :  
H 薄膜層 30、有機化合物薄膜層として有機化合物の金属錯体薄膜層  
40、及び第二電極層 70 の順序で形成された素子を例にして、さら  
に、具体的に説明することにする。

15 p 型 a-SiC : H 半導体薄膜 30 と接する、透明または半透明で  
ある第一電極層 20 は、p 型 a-SiC : H 半導体薄膜へ正孔注入効  
率のよい電極材料で形成される。この電極材料としては、一般的に電  
子の仕事関数の大きな ( $> 4 \text{ eV}$ ) 金属、合金、金属酸化物などの薄膜  
や、それらの積層された薄膜などが用いられる。好ましい当該電極材  
20 料としては、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム、酸化インジ  
ウムスズ (ITO) などのような金属酸化物の薄膜またはそれらの積層  
膜 (例えば ITO /  $\text{SnO}_2$ ) があり、また、Pt、Au、Se、Pd、  
Ni、W、Ta、Te 等のような金属や合金の薄膜またはそれらの積  
層膜、CuI などのような金属化合物の薄膜またはそれらの積層膜な

ども用いるに好ましい。第2図においては、第一電極層20は電極層21と電極層22との積層膜として示されている。たとえば、電極層21はITO膜であり、電極層22は $\text{SnO}_2$ 膜である。

5 一方、金属錯体薄膜に接する、第二の電極層70としては、金属錯体薄膜に電子を注入するため、一般的に電子の仕事関数の小さな(< 4 e V)金属や合金薄膜、それらの積層薄膜などが用いられる。好ましい当該電極層材料は、Mg、Li、Na、K、Ca、Rb、Sr、Ce、In等のような金属の薄膜；Mg-Agなどのような合金の薄膜；Cs-O-Ag、 $\text{Cs}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Na}_2\text{KSb}$ 、 $(\text{Cs})\text{Na}_2\text{KSb}$ 、  
10 などのようなアルカリ金属の化合物の薄膜；それらの積層薄膜、などである。なお、電極層の厚みは、特に限定するものではないが、通常、100~10000 Å程度のものが用いられる。

このEL素子は、上述した構成のもののみならず他の構成のものも有用である。たとえば、不透明の基板上に、第一電極層、p型a-SiC:H薄膜層、金属錯体薄膜層、及び透明または半透明の第二電極層の順序で形成されたものであることができる。このような素子の  
15 場合には、発光は透明な第二電極層を通して知覚されることになる。また、基板、第一電極層及び第二電極層を透明または半透明の物質で構成することにより、発光を両側の電極を通して取り出すことも可能  
20 である。

また、形成の順序を変更することも可能である。この場合には、基板上に第二電極層、金属錯体薄膜層、p型a-SiC:H薄膜層、及び第一電極層の順序で形成される。さらに、EL素子を多層に重ねた構造、すなわち、電極層/発光機能を発現する層/電極層/発光機能

を発現する層／電極層／発光機能を発現する層／電極層・・・・・・と  
することも可能である。このような多層の素子構造により、色調の調  
整や多色化なども可能である。また、このEL素子を、平面上に多数  
ならべてもよい。この平面上に並べられたEL素子は、それぞれのE  
5 L素子の発光色を変えることにより、カラー表示用部材として用いる  
ことが可能である。

一方、n型の無機半導体薄膜層に対しては、二層の有機化合物薄膜  
層を形成することが好ましい。

第3図には、そのようなn型の薄膜を使用した発光素子が示されて  
10 いる。この発光素子は、少なくとも一方が透明又は透光性である2つ  
の電極層200及び700を備えており、これらの2つの電極層の間  
に、n型の無機半導体薄膜層300と第一の有機化合物薄膜層400  
と第二の有機化合物薄膜層500との積層からなる発光機能発現層6  
00を設けたことによつて特徴づけられる薄膜型発光素子すなわち薄  
15 膜型EL素子である。

2つの層400及び500からなる有機化合物薄膜層は、高い発光  
量子効率を持ち外部摂動を受けやすい $\pi$ 電子系を有し容易に励起され  
やすい有機化合物から構成される層400と正孔移動度の大きい物質  
で構成される層500との積層物であることが好ましい。より好まし  
20 くは可視光線に透明な物質である。

有機化合物薄膜層400としては、第2図に関連して前記した有機  
化合物薄膜層40と同様のものを使用することができる。

正孔移動度の大きい物質で構成される有機化合物薄膜層500は第  
二電極層700の側に形成される。これらは、一般的には、窒素原子、

硫黄原子、ならびにフェニル基を含む有機化合物であり、 $1 \text{ 万 V} / \text{cm}$ の電界の下で、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{s}$ 以上のドリフト移動度を有する材料が好ましい。たとえば、フェニルチオフエン、フェニルピロール等である。

5 当該有機化合物薄膜は、非晶質薄膜、微結晶薄膜、微結晶を含む非晶質薄膜、多結晶薄膜及び単結晶薄膜のいずれであつてもよい。薄膜の厚みは特に限定するものではないが、通常、第一の薄膜400も第二の薄膜500もともに $5 \sim 3000 \text{ \AA}$ の範囲であつて、合計の厚さが $10 \sim 5000 \text{ \AA}$ であることが適当である。

10 第一電極層200及び第二電極層700としては、すでに述べたものと同様に、金属、合金、金属酸化物、金属シリサイドなどの薄膜、またはそれらの1種類または2種類以上の積層薄膜が用いられる。より好ましくは、当該電極に接触する薄膜への電子または正孔の注入効率のよい材料を用いるとよい。

15 以下、透明または半透明の基板100の上に、透明または半透明である第一電極層200、無機半導体薄膜層としてn型a-Si:H薄膜層300、有機化合物薄膜層として金属錯体薄膜層400、正孔輸送層500、及び第二電極層700の順序で形成された素子を例にして、さらに、具体的に説明することにする。

20 n-Si:H半導体薄膜300と接する、透明または半透明である第一電極層200は、n型a-Si:H半導体薄膜へ電子注入効率のよい電極材料で形成される。この電極層としては、n型a-Si:H半導体薄膜に対してショットキーバリアーを形成しない、あるいは形成してもそのバリアーが小さい電極材料で形成される。有機化合物薄

膜に接する、第二の電極層 700 は、有機化合物薄膜に正孔を注入するため、一般的に電子の仕事関数の大きな金属や合金の薄膜、それらの積層薄膜などが用いられる。

この EL 素子は、上述した構成のもののみならず他の構成のものも  
5 有用である。たとえば、不透明の基板上に、第一電極層、 $n$  型  $a-Si:H$  薄膜層、有機化合物薄膜層、及び透明または半透明の第二電極層の順序で形成されたものであることができる。このような素子の場合には、発光は透明な第二電極層を通して知覚されることになる。  
また、基板、第一電極層及び第二電極層を透明または半透明の物質で  
10 構成することにより、発光を両側の電極を通して取り出すことも可能である。

また、形成の順序を変更することも可能である。この場合には基板上に第二電極層、有機化合物薄膜層、 $n$  型  $a-Si:H$  薄膜層、及び第一電極層の順序で形成される。さらに、EL 素子を多層に重ねた構造、すなわち、電極層／発光機能を発現する層／電極層／発光機能を  
15 発現する層／電極層／発光機能を発現する層／電極層・・・とすることも可能である。このような多層の素子構造により、色調の調整や多色化なども可能である。また、この EL 素子を、平面上に多数ならべてもよい。この平面上にならべられた EL 素子は、それぞれの EL  
20 素子の発光色を変えることにより、カラー表示用部材として用いることが可能である。

透明な基板としては、ガラスのほかに、ポリマーシート(自己支持性フィルム)を使用することができる。ポリマーシートは透明性のよいものであれば特に限定する必要はないが、電極形成条件において耐

熱性のあるものが好ましい。利用し得るポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)などであるが、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などが例示できる。勿論、ホモポリマーのみならず各種コポリマーも利用できる。

基板としてポリマーシートを使用する場合には、その上に電極層を施すことによつて透明導電性フィルムを形成し、これを使用して前記と同様にして発光素子を構成することが好ましい。このような透明導電性フィルムを使用することにより、可とう性を有する素子の製造が可能となり、また大面積化や量産性の確保が容易になる。

かかる透明導電性フィルムとしては、インジウムを主成分とし錫およびアンチモンをインジウムに対して2～25at%程度含む酸化膜が透明導電膜としてポリマーシート上に形成されているものや、インジウムを主成分とし錫あるいは錫およびアンチモンを含む複合酸化物層と、金、銀、パラジウムあるいはこれらの合金などのような金属層との積層膜が透明導電膜としてポリマーシート上に形成されているもの、などが例示される。

[発明を実施するための最良の形態]

#### 実施例 1

ガラス基板10上に、ITO膜21を膜厚800Åに堆積し、さらにその上にSnO<sub>2</sub>膜22を膜厚200Åに堆積することにより、透明導電膜(TCO)すなわち第一の電極層20を形成した。この透明導電膜上に、光CVD法により膜厚50Åのp型の水素化アモルファスシリコンカーバイド膜(p型a-SiC:H)を堆積し、さらに、この

薄膜の上に、プラズマCVD法により膜厚100 Åのp型の水素化アモルファスシリコンカーバイド膜(p型a-SiC:H)を堆積することにより、p型の無機半導体薄膜層30を形成した。さらにこの層の上に、真空抵抗加熱蒸着法によりアルミニウムオキシド( $Al(Ox)_3$ )の薄膜を膜厚400 Å堆積することにより、有機化合物薄膜層40を形成した。斯くして、2層のp型a-SiC:H薄膜とアルミニウムオキシド薄膜とから成る発光機能発現層60が形成された。次いで、この層60の上に電子ビーム蒸着法によりMg金属薄膜を堆積することにより、第二電極層70を形成した。斯くして、第2図に示すような本発明の発光素子を得た。なおMg金属の蒸着膜の面積は3 mm角である。

この発光素子に、直流電圧を印加して、印加電圧に対する電流特性を調べ、結果を第4図に示した。

第1電極層側をプラスに、第2電極層(Mg)側をマイナスに印加した場合には第4図に示すように電流が電圧の増加とともに増加したが、この逆の極性に印加した場合には電流が流れなかつた。すなわち、所謂ダイオード特性が示された。また、このダイオードの順方向に、電圧18 Vを印加すると、100 mAの注入電流が観測された。この電流値は、電流密度に換算すると、1 A/cm<sup>2</sup>に相当する。また、この素子は、直流でも交流でも動作した。また、通常の室内の蛍光灯の下で、明るく、しかもはつきりと緑色の面発光が観測された。また、繰り返し発光動作させても、発光強度の低下はみられず、高性能な素子特性を示すことが確認された。

比較例 1

ガラス板／TCO薄膜の電極層／ $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 薄膜の有機化合物薄膜層／Mg金属薄膜の電極層の順番で形成したほかは、実施例1と同様に素子を作製した。この素子は、上記の素子からp型a-SiC:H層のみを取り去つたものに相当する。この素子は、通常の蛍光灯下で、肉眼では発光が観測されなかつた。

#### 比較例2

比較例として、ガラス板／TCO薄膜の電極層／有機薄膜／ $\text{Al}(\text{Ox})_3$ 薄膜の有機化合物薄膜層／Mg金属薄膜の電極層の順番で形成したほかは実施例1と同様に素子を作製した。この素子は、p型a-SiC:H層の代わりに正孔を伝導する有機薄膜を用いたものに相当する。この有機薄膜として、ジアミン系の誘導体化合物を真空蒸着により薄膜にしたものを用いた。この素子では、注入電流および発光強度とも上記の素子より1桁から2桁ほど低かつた。また、連続して発光させると、発光強度の低下がみられた。

上記の結果から、本発明におけるがごとく発光機能発現層として無機半導体薄膜層と有機化合物薄膜層とから成る2層構造のものを使用しないと、所望の性能が得られないことがわかる。

#### 実施例2

ガラス基板10上に、ITO膜21を膜厚800Åに堆積し、さらにその上に $\text{SnO}_2$ 膜22を膜厚200Åに堆積することにより、透明な第一の電極層20を形成した。この第一電極上に、光CVD法により膜厚50Åのp型の水素化アモルファスシリコンカーバイド膜(p型a-SiC:H)を堆積し、さらに、この薄膜の上に、プラズマCVD法により膜厚100Åのp型の水素化アモルファスシリコンカー



バインド膜(p型 a-SiC:H)を堆積することにより、p型の無機半  
導体薄膜層30を形成した。さらにこの層の上に、真空抵抗加熱蒸着  
法によりルブレン(5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン)  
の薄膜を膜厚400 Å堆積することにより、有機化合物薄膜層40を  
5 形成した。斯くして、二層のp型 a-SiC:H薄膜とルブレン薄膜  
とから成る発光機能発現層60が形成された。次いで、この層60の  
上に、電子ビーム蒸着法によりMg金属薄膜を堆積することにより、  
第二電極層70を形成した。斯くして、第2図に示すような、本発明  
のEL素子を得た。なお、金の蒸着膜の面積は3mm角である。

10 当該EL素子に、直流電圧を印加して、印加電圧に対する電流特性  
を調べ、結果を第5図に示した。

第一電極層側をプラスに、第二電極層(Mg)側をマイナスに印加し  
た場合には第5図に示すように電流が電圧の増加とともに増加したが、  
この逆の極性に印加した場合には電流が流れなかつた。すなわち、い  
15 わゆるダイオード特性が示された。また、このダイオードの順方向に  
電圧18Vを印加すると、100mAの注入電流が観測された。この  
電流値は、電流密度に換算すると、1.1 A/cm<sup>2</sup>に相当する。その輝  
度は3000 cd/m<sup>2</sup>に到達し、通常の室内の蛍光灯の下で、明る  
く、しかもはつきりと橙赤色の面発光が観測された。また、この素子  
20 は、直流でも交流でも動作した。さらに、100 cd/m<sup>2</sup>の発光輝  
度においては、1000回の繰返し発光動作に対しても安定な発光  
が観測され、耐久性にもすぐれていることが確認された。

### 比較例 3

比較のために、実施例2において、p型のa-SiC:H層を除い

た以外は同一の構成のEL素子を作製した。この素子に対して、順方向に電圧を印加したが、実施例2において観察された明るい橙赤色の発光は、30Wの室内蛍光灯下では、観測されなかつた。

#### 比較例 4

- 5        実施例2において、正孔導電性の薄膜として、p型無機半導体薄膜のかわりに、ジアミン系誘導体の真空蒸着による薄膜を使用して、EL素子を形成した。すなわち、これは、ガラス基板／第一の電極／ジ  
10        アミン系誘導体有機薄膜／ルブレン／第二電極により構成されたEL素子である。この素子では、注入電流および発光強度とも上記の素子より1桁から2桁ほど低かつた。また、連続して発光させると、発光強度の低下がみられた。

- 15        実施例2ならびに比較例3および4の結果から、無機半導体薄膜層と有機化合物薄膜層との積層構造から成る本発明の発光機能発現層は、EL素子の発光輝度の向上ならびに発光の耐久性改善にきわめて効果のあることが明らかとなつた。

#### 実施例 3

- 20        ガラス基板100上に、ITO膜210を膜厚800Åに堆積し、さらにその上にSnO<sub>2</sub>膜220を膜厚200Åに堆積することにより、透明な第一の電極層200を形成した。この第一電極上に、プラズマCVD法により150Åのn型の水素化アモルファスシリコン膜300(n型a-Si:H)を堆積し、さらにこの層の上に、真空抵抗加熱蒸着法により、まず、第1の有機化合物薄膜層400として、アルミニウムオキシ錯体(Al(Ox)<sub>3</sub>)薄膜を膜厚400Åに堆積し、次いでその上に、第2の有機化合物薄膜層500として、テトラフェ

ニルチオフエン骨格を有する正孔移動層を400 Åに堆積した。斯くして、n型a-Si:H薄膜300と二層の有機化合物薄膜層400及び500とから成る発光機能発現層600が形成された。次いで、この層600の上に、抵抗加熱蒸着法により金薄膜を堆積することにより、第二電極層700を形成した。斯くして、第3図に示すような、本発明のEL素子を得た。金の蒸着膜の面積は3mm角である。

当該EL素子に、直流電圧を印加して、印加電圧に対する電流特性を調べ、結果を第6図に示した。

第2電極層(金)側をプラスに、第1電極層側をマイナスに印加した場合には第6図に示すように電流が電圧の増加とともに増加したが、この逆の極性に印加した場合には電流が流れなかつた。すなわち、いわゆるダイオード特性が示された。また、このダイオードの順方向に電圧20Vを印加すると、80mAの注入電流が観測された。この電流値は、電流密度に換算すると、0.9A/cm<sup>2</sup>に相当する。その輝度は1500cd/m<sup>2</sup>に到達し、通常の室内の蛍光灯の下で、明るく、しかもはつきりと緑色の面発光が観測された。また、この素子は、直流でも交流でも動作した。さらに、100cd/m<sup>2</sup>の発光輝度においては、1000回の繰り返し発光動作に対しても安定な発光が観測され、耐久性にもすぐれていることが明らかになった。

#### 20 比較例5

比較のために、実施例3において、n型a-Si:H層を省略したほかは、同一の構成のEL素子を作製した。この素子に対して、順方向に電圧を印加したが、実施例3において観察された明るい緑色の発光は、30Wの室内蛍光灯下では、観測されなかつた。

実施例 3 ならびに比較例 5 の結果から、無機半導体薄膜層と有機化合物薄膜層とから成る本発明の発光機能発現層は、E L 素子の発光輝度の向上ならびに発光の耐久性改善にきわめて効果のあることが明らかとなった。

5      〔産業上の利用可能性〕

本発明は、一方の電極から電子を他方の電極から正孔を注入して動作する注入型 E L 素子において、無機半導体薄膜層と有機化合物薄膜層との二層構造からなる発光機能発現層を該電極間に形成することにより、十分な発光輝度と発光輝度の安定性を有する E L 素子と成しえたものである。

10

実施例からも明らかな如く、本発明のかかる注入型発光素子は、従来技術においては到底到達できなかつた高性能な発光素子であり、薄膜光源や表示用部材等として工業的にきわめて有用なものである。

15

20

## 請求の範囲

1. 少なくとも一方が透明または半透明である二つの電極層及びこれら二つの電極層間に設けられた発光機能発現層からなり、該発光機能発現層が無機半導体薄膜層及び有機半導体薄膜層からなることを特徴とする発光素子。

2. 無機半導体薄膜層がp型の無機半導体薄膜層である請求の範囲第1項記載の発光素子。

3. p型の無機半導体薄膜層がアモルファスシリコン半導体薄膜である請求の範囲第2項記載の発光素子。

4. 無機半導体薄膜層がn型の無機半導体薄膜層である請求の範囲第1項記載の発光素子。

5. n型の無機半導体薄膜層がアモルファスシリコン半導体薄膜である請求の範囲第4項記載の発光素子。

6. 有機化合物薄膜層が二層の有機化合物薄膜を積層したものである請求の範囲第4項記載の発光素子。

7. 二層の有機化合物薄膜層が、容易に励起されやすい有機化合物の層と、正孔移動度の大きい有機化合物の層からなる請求の範囲第6項記載の発光素子。

Fig. 1

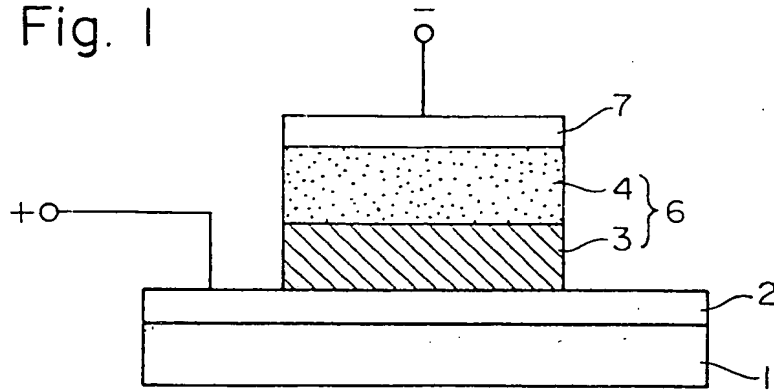


Fig. 2

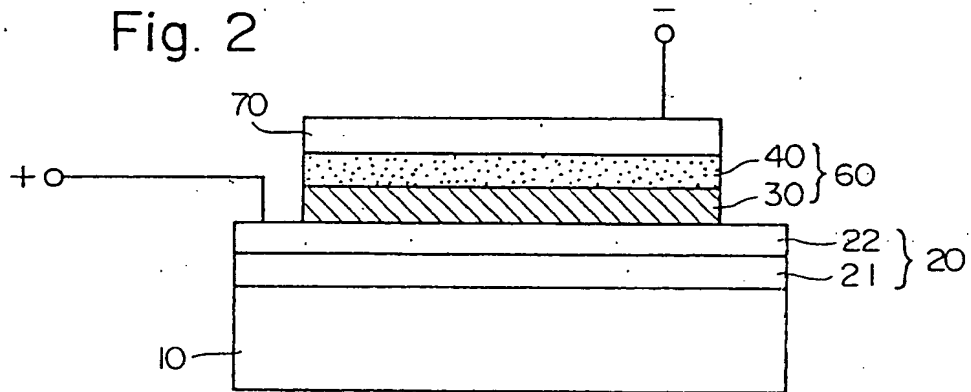
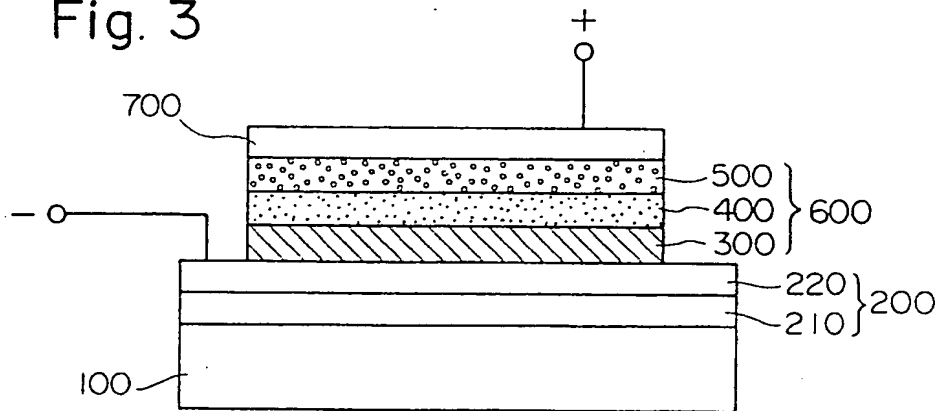


Fig. 3



2 / 2

Fig. 4

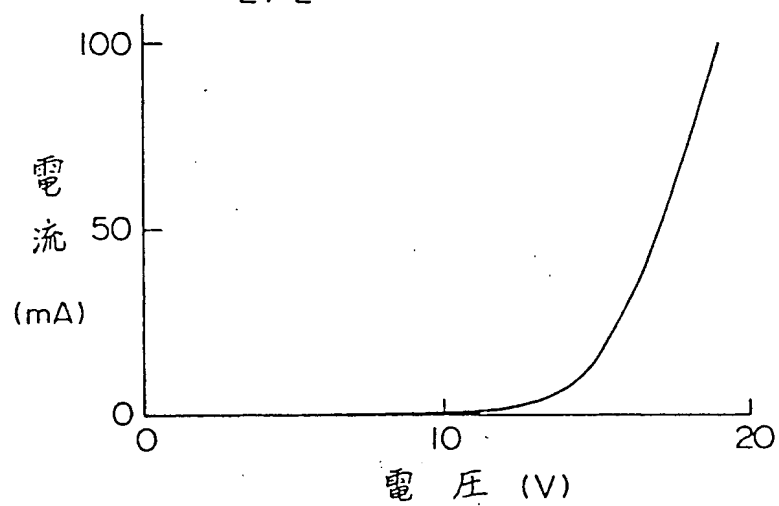


Fig. 5

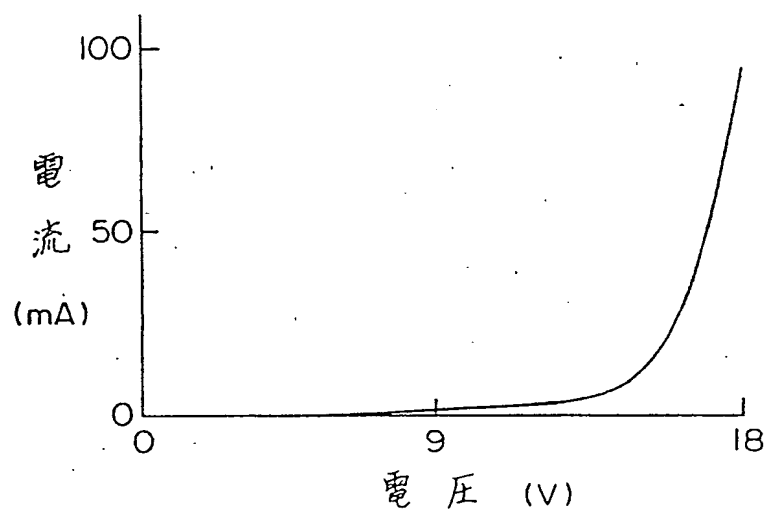
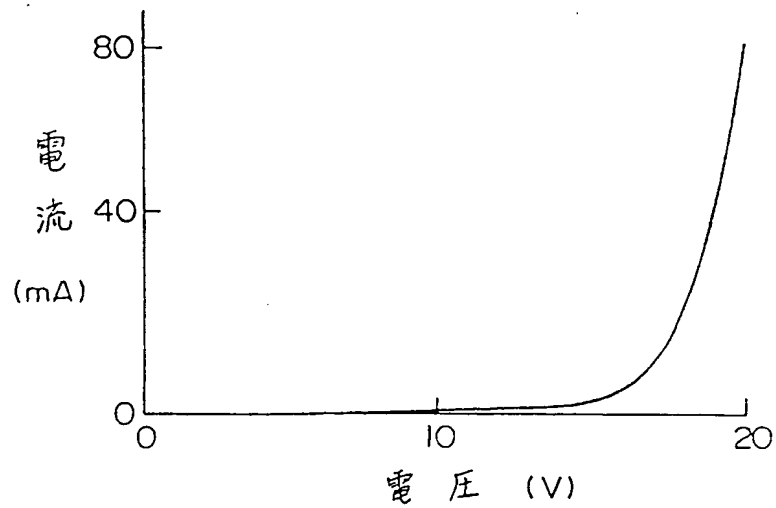


Fig. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/01181

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup> H01L33/00, H05B33/14		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	H01L33/00, H05B33/14	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
Jitsuyo Shinan Koho		1968 - 1986
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1973 - 1987
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	JP, A, 61-55184 (Canon Inc.), 19 March 1986 (19. 03. 86) (Family: none)	1 - 7
X	JP, A, 62-50383 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), 5 March 1987 (05. 03. 87), Column 9 (Family: none)	1 - 7
X	JP, A, 62-76576 (Toshiba Corp.), 8 April 1987 (08. 04. 87) (Family: none)	1 - 7
X	JP, A, 52-35587 (Imperial Chemical Industries Ltd.), 18 March 1977 (18. 03. 77), Columns 15, 16 (Family: none)	1 - 7
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
February 1, 1990 (01. 02. 90)		February 13, 1990 (13. 02. 90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		



国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PCT/JP 89/01181

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. H01L33/00, H05B33/14		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分類体系	分類記号	
I P C	H01L33/00, H05B33/14	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1968-1986年 日本国公開実用新案公報 1973-1987年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 61-55184 (キヤノン株式会社), 19. 3月. 1986 (19. 03. 86) (ファミリーなし)	1-7
X	JP, A, 62-50383 (鐘淵化学工業株式会社), 5. 3月. 1987 (05. 03. 87), 第9欄 (ファミリーなし)	1-7
X	JP, A, 62-76576 (株式会社 東芝), 8. 4月. 1987 (08. 04. 87) (ファミリーなし)	1-7
X	JP, A, 52-35587 (インベリヤル・ケミカル・ インダストリス・リミテッド), 18. 3月. 1977 (18. 03. 77), 第15, 16欄 (ファミリーなし)	1-7
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01.02.90	3.02.90	
国際調査機関	権限のある職員	5 F 8 9 3 4
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	朽 名 一 夫